



ELSEVIER

Journal
of Organometallic
Chemistry

Journal of Organometallic Chemistry 522 (1996) 207–212

π -Allyl-Palladium-Komplexe stabilisiert durch den tripodalen Sauerstoffliganden $[(C_5H_5)Co(P(OMe)_2O)_3]^-$ II¹. Eliminierung statt C–C-Bindungsbildung bei der Reaktion mit resonanzstabilisierten Carbanionen²

Bernd Domhöver, Wolfgang Kläui *

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

Eingegangen den 5. Dezember 1995; in revidierter Form den 12. Februar 1996

Abstract

The reaction of the complexes $[L_{OMe}Pd(propenyl)]$ (1) and $[L_{OMe}Pd(2\text{-methyl-propenyl})]$ (2) ($L_{OMe} = [(C_5H_5)Co(P(OMe)_2O)_3]^-$) with sodium malonate results in the formation of the anticipated C–C coupling products $(2\text{-R}-C_3H_5)CH(CO_2Et)_2$ while $[L_{OMe}Pd(4\text{-}\eta\text{-}(3\text{-oxo-cholestanyl})]$ (4) and $[L_{OMe}Pd(4\text{-}\eta\text{-}(cholestanyl))]$ (5) react with elimination to give the corresponding cholestadienes. With sodium 2-acetylcyclopentanoate (Na acp), ligand substitution takes place in the reaction with 1–3 (3 = $[L_{OMe}Pd(2\text{-}\eta\text{-butyl-propenyl})]$) to give complexes of the type $[(2\text{-R-propenyl})Pd(acp)]$. Their stability depends on the substituent of the allyl group. While $[(propenyl)Pd(acp)]$ decomposes at room temperature, $[(2\text{-}\eta\text{-butyl-propenyl})Pd(acp)]$ and $[(2\text{-methyl-propenyl})Pd(acp)]$ are air stable compounds which could be isolated.

Zusammenfassung

Die Reaktion der Komplexe $[L_{OMe}Pd(propenyl)]$ (1) und $[L_{OMe}Pd(2\text{-methyl-propenyl})]$ (2) ($L_{OMe} = [(C_5H_5)Co(P(OMe)_2O)_3]^-$) mit Natriumdiethyldialkylat führt unter C–C-Kupplung zu den erwarteten Produkten $(2\text{-R}-C_3H_5)CH(CO_2Et)_2$, während $[L_{OMe}Pd(4\text{-}\eta\text{-}(3\text{-oxocholestanyl})]$ (4) und $[L_{OMe}Pd(4\text{-}\eta\text{-}(cholestanyl))]$ (5) unter Eliminierung zu den entsprechenden Cholestadienen reagieren. Mit Natrium-2-acetylcyclopentanoat (Na acp) reagieren die Verbindungen 1–3 (3 = $[L_{OMe}Pd(2\text{-}\eta\text{-butyl-propenyl})]$) unter Ligandensubstitution zu Komplexen des Typs $[(2\text{-R-propenyl})Pd(acp)]$. Deren Stabilität ist abhängig von dem Substituenten an der Allylgruppe. Während $[(propenyl)Pd(acp)]$ sich bei Raumtemperatur zersetzt, handelt es sich bei $[(2\text{-methyl-propenyl})Pd(acp)]$ und $[(2\text{-}\eta\text{-butyl-propenyl})Pd(acp)]$ um luftstabile Verbindungen, die isoliert werden konnten.

Keywords: Palladium; Allyl, Oxygen ligand; Tripodal ligand; Elimination reaction; Ligand substitution

1. Einleitung

Die palladium-katalysierte Bildung von Kohlenstoff–Kohlenstoff Bindungen hat sich besonders in der Naturstoffsynthese als effizient und vielseitig erwiesen [1]. Umfangreiche Untersuchungen der Reaktion von

π -Allyl-Palladium-Komplexen mit Nukleophilen zeigen, daß schon geringe Unterschiede in der Molekülstruktur der Edukte oder in den Reaktionsbedingungen die Regio- und Stereoselektivität der Reaktion beeinflussen [2]. Wir haben kürzlich über die Synthese von Komplexen des Typs $[L_{OMe}Pd(all)]$ ($L_{OMe} = [(C_5H_5)Co(P(OMe)_2O)_3]^-$; all = Propenyl, 2-Methylpropenyl, 2- η -Butyl-propenyl) berichtet, in denen der dreizähnige sechs e⁻-Sauerstoffligand L_{OMe} das π -Allyl-Palladium-Fragment stabilisiert [3].

Die vielfältigen Reaktionsverläufe, die sich durch die Variation einzelner Parameter in palladium-katalysierten

* Corresponding author.

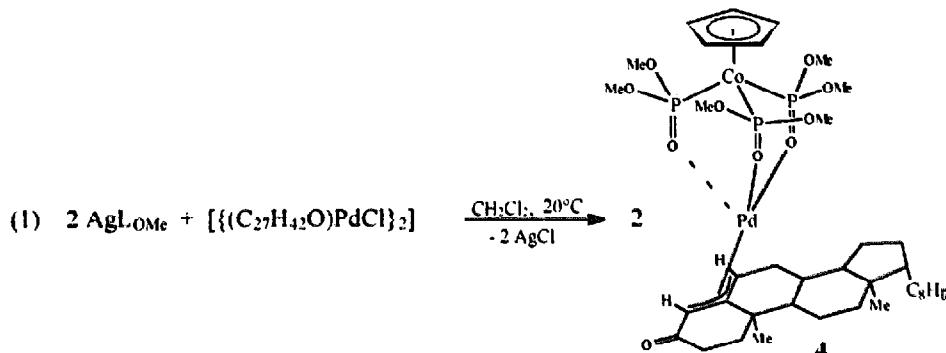
¹ Teil I, siehe Literatur [3].

² Teil der geplanten Dissertation von B. Domhöver.

organischen Synthesen erzielen lassen, führten zu der Frage nach dem Verhalten der sauerstoffligandestabilisierten Allyl-Palladium-Komplexe in vergleichbaren Reaktionen. Insbesondere der ausgeprägte π -Donorcharakter des Sauerstoffliganden sollte einen merklichen Unterschied zu den literaturbekannten Allyl-Palladium-Systemen erwarten lassen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Allylkomplexe lassen sich, wie Gl. (1) am Beispiel der Synthese des Oxocholesteryl-Komplexes **4** zeigt, durch die Reaktion des Silbersalzes AgL_{OMe} mit den dimeren Palladium-Komplexen $[(\text{all})\text{PdCl}]_2$ darstellen:



Um den Einfluß des Tripodliganden auf die Reaktion von $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Pd}(4\text{-}6\text{-}\eta\text{-}\{\text{3-oxo-cholesteny}\})]$ (**4**) und $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Pd}(4\text{-}6\text{-}\eta\text{-}\{\text{cholesteny}\})]$ (**5**) mit β -Diketonaten bewerten zu können, erfolgten die Umsetzungen in Toluol als nicht koordinierendem Lösungsmittel und ohne aktivierende Phosphinliganden. Die einzigen literaturbekannten Beispiele für eine erfolgreiche Allylalkylierung ohne zusätzlich aktivierende Liganden sind die Umsetzungen von Natriumdiethylmalonat (Na msde) mit $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ [**4**] und mit $[(\alpha\text{-}4\text{-}6\text{-}\eta\text{-}\{\text{3-oxo-cholesteny}\})\text{PdCl}]_2$ [**5**] jeweils in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, dem jedoch aufgrund seiner koordinierenden Eigenschaften ebenfalls die Rolle eines aktivierenden Liganden zugeschrieben werden muß.

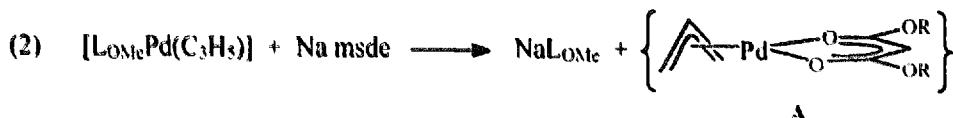
In der Umsetzung von **4** mit Na msde entsteht neben Malonsäurediethylester quantitativ Cholesta-4,6-dien-3-on (**6**). Die Bildung des Dien unter diesen Reaktionsbedingungen ist ungewöhnlich. Collins et al. erhielten mit Dimethylsulfoxid als Solvens nahezu quantitativ das antizipierte 6β -Kopplungsprodukt [**5**]. Lediglich in dem Lösungsmittelgemisch dmso-Ethanol wurde das Dienon als Nebenprodukt erhalten [**6**]. Das einzige bekannte Beispiel, in dem die Eliminierung als Hauptreaktion auftritt, stammt von Tsuji. Hier führt die Umsetzung von Allylacetaten oder Allylphenolaten in refluxierendem Toluol und dem Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{OAc})_2/8\text{PPh}_3$ zu dem entsprechend konjugierten Olefinen [**7**].

Daß die Bildung von **6** nicht ausschließlich in dem elektronischen Einfluß der α -ständigen Carbonylgruppe von **4** begründet liegt, zeigt die Umsetzung $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Pd}(4\text{-}6\text{-}\eta\text{-}\{\text{cholesteny}\})]$ (**5**) mit Na msde unter analogen

Bedingungen. Wie in Abb. 1 zu sehen ist, werden hierbei ausschließlich Cholesta-3-5-dien (55%) und Cholesta-4-6-dien (45%) in einer Gesamtausbeute von 58% gebildet.

Auch die Umsetzung von **4** mit Na msde und zwei Moläquivalenten PPh_3 führt in erster Linie zu Cholesta-4,6-dien-3-on (90%) und nur mit einer Ausbeute von 10% zum alkalierten Steroid (Abb. 2). Erst durch die Verwendung eines zweifachen Überschusses an Malonat in Anwesenheit von zwei Moläquivalenten Triphenylphosphin führt die C-C-Bindungsbildung zu dem antizipierten Alkylierungsprodukt.

$[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)]$ (**1**) und $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)]$ (**2**) reagieren mit Na msde in Toluol in einer Ausbeute von 82% bzw. 75% zu den substituierten Estern. **1** und **2** sind die ersten Allyl-Palladium-Komplexe, die bei der Umsetzung mit resonanzstabilisierten Carbanionen keine zusätzlichen Co-Liganden oder aktivierende Lösungsmittel benötigen. Dies führt zu der Frage nach der treibenden Kraft in der Reaktion von Natriumdimethylmalonat mit den durch tripodale Sauerstoffliganden stabilisierten Allylkomplexen. Was ist das besondere an den Komplexen des Typs $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Pd}(\text{all})]$? Sehr wahrscheinlich ist es die außerordentlich hohe Bildungstendenz des entstehenden NaL . Zum Beispiel besitzt das Natriumsalz des Liganden L_{OMe} eine höhere Komplexbildungskonstante als alle bisher bekannten Natriumkomplexe von Kronenethern [8]. Somit sollte der primäre Schritt einem Ligandenaustausch entsprechen und gemäß Gl. (2) ablaufen:



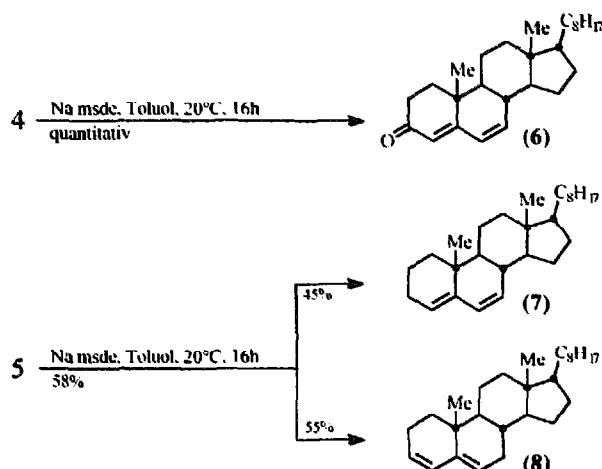


Abb. 1. Die Produktverteilung der Umsetzung von **4** und **5** mit Na msde.

Derivate des postulierten Intermediats **A** sind aufgrund ihrer Instabilität — Destabilisierung durch den $-I$ -Effekt der Alkoxygruppen — nicht bekannt, weshalb über den möglichen Bindungsmodus nur spekuliert werden kann.

Um die Frage, ob die Komplexe $[L_{OMe}Pd(all)]$ mit Na msde tatsächlich primär in einer Metathese-Reaktion zu NaL_{OMe} und einem Intermediat vom Typ $[(all)Pd(malonat)]$ reagieren, zu beantworten, wurde als

Nukleophil das Natriumsalz des 2-Acetyl-cyclopentanons (Na acp) eingesetzt. Da stabile π -Allyl-Palladium-Komplexe des Acetylacetons bekannt sind [9], sollte es mit acp gelingen, mögliche Intermediate nachzuweisen und zu isolieren.

Wie erwartet, führt die Reaktion der Komplexe **1–3** mit dem β -Diketonat in einer Metathese-Reaktion zu dem Natriumsalz NaL_{OMe} und den entsprechenden π -Allyl-Palladium-Diketonat-Komplexen (Abb. 3).

Die Stabilität der resultierenden Metallkomplexe wird sehr stark durch den Substituenten der Allyleinheit geprägt. Während es sich bei $[(C_4H_7)Pd(acp)]$ (**11**) und $[(C_7H_{13})Pd(acp)]$ (**12**) um blaßgelbe, luftstabile Verbindungen handelt, zersetzt sich $[(C_3H_5)Pd(acp)]$ (**10**) bei Raumtemperatur selbst unter Inertgasatmosphäre innerhalb weniger Stunden zu Pd(0) und 2-Acetyl-2-propenyl-cyclopentanon (**13**).

Unter Zusatz von zwei Äquivalenten Triphenylphosphin reagiert $[L_{OMe}Pd(C_4H_7)]$ mit Na acp direkt in 60%-iger Ausbeute zu 2-Acetyl-2-(2-methylpropenyl)-cyclopentanon (**14**).

Daß die Diketonat-Komplexe tatsächlich nur als Intermediate eines durch die NaL_{OMe} -Bildung bedingten Ligandenaustausches anzusehen sind, zeigt ein NMR-Versuch von **12** in Deuteriodichlormethan mit zwei Äquivalenten PPh_3 . Innerhalb weniger Minuten entsteht 2-Acetyl-2-(2'-butylpropenyl)-cyclopentanon (**15**) (Abb. 4).

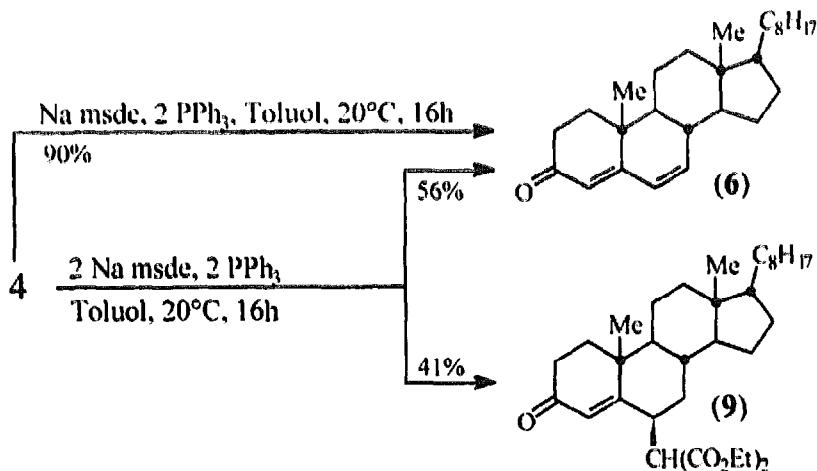


Abb. 2. Reaktionsschema der Umsetzungen von **4** mit Na msde.

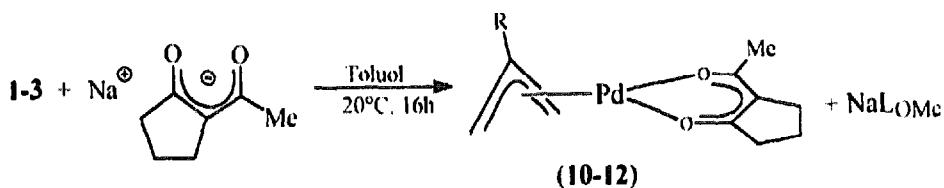


Abb. 3. Reaktion der Allylkomplexe $[L_{OMe}Pd(all)]$ ($all = C_3H_5$ (**1**), C_4H_7 (**2**), C_7H_{13} (**3**))) mit Natrium-2-acetyl-cyclopentanoat.

3. Schlußbemerkung

In den Reaktionen der Allylkomplexe **1–3** mit resoñanzstabilisierten Carbanionen übernimmt der dreizähnige Sauerstoffligand $[(C_5H_5)Co(P(OMe)_2O)_3]^-$ zwei unterschiedliche Aufgaben. Neben seiner Funktion als stabilisierender, monoanionischer Ligand — ähnlich dem Chlorid in $[(all)PdCl_2]$ — weist ihm die Tendenz zur Bildung stabiler Alkalusalze $M(I)L_{OMe}$ die Rolle eines aktivierenden Liganden zu. Dieser Dualismus führt zu unerwarteten Reaktionverläufen. Laufende Untersuchungen sollen zeigen, inwieweit sich die Reaktionsrichtung variieren lässt, wenn in den Synthesen keine Alkaliionen anwesend sind und damit die Triebkraft für die Bildung von ML ausgeschaltet ist.

4. Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch getrocknet, gereinigt und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Das Arbeiten mit den Silbersalzen der Tripodliganden erfolgte unter Lichtausschluß. Für Feinfiltrationen wurden Membranfilter (regenerierte Cellulose) der Firma Schleicher und Schuell mit einer Porenweite von $1 \mu\text{m}$ verwendet.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker Analytische Meßtechnik, Modell IFS 66 aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge oder in Paraffinöl vermessen. Folgende Abkürzungen wurden für Intensitätsangaben verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und sh = Schulter.

Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P}(\text{H})\text{-NMR}$ - und $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$ -Spektren erfolgte auf 200 MHz Geräten des Typs Bruker AM 200 SY und Varian XL 200. Die Angabe der chemischen Verschiebung in ppm bezieht sich auf TMS als internen Standard.

Alle Kopplungskonstanten sind in Form ihrer Beträge angegeben. Zur Bezeichnung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Doublets, t = Triplet, dt = Dublett von Triplets, q = Quartett, vq = virtuelles Quartett, qt = Quintett.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian-Gerät MAT 311A bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen.

Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Analysator 263 der Firma Perkin-Elmer, Bodenseewerke.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM) als Packungsmaterial und ein Lösungsmittelgemisch aus Hexan-Essigester (40:1) als Laufmittel verwendet.

Folgende Komplexe wurden anhand von Literaturvorschriften dargestellt: $[(C_{27}H_{42}O)PdCl_2]$ [6], $[(C_{27}H_{44})PdCl_2]$ [10], $[(all)PdCl_2]$ (all = C_5H_5 , C_4H_7 , C_7H_{13}) [11], $[L_{OMe}Pd(all)]$ (1–3) [3].

4.1. Darstellung von $\{[(Cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']\{\alpha(4-6-\eta)-(3-oxocholest-5-enyl)\}palladium(II)\}$ (4)

Zu einer Lösung von 470 mg (0.45 mmol) $[(C_{27}H_{42}O)PdCl_2]$ in 30 mL Dichlormethan gibt man 500 mg (0.90 mmol) AgL_{OMe} und führt die Lösung für 12 Stunden. Man filtriert die Suspension über Celite und fügt zum Filtrat 15 mL *n*-Hexan hinzu. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum ent-

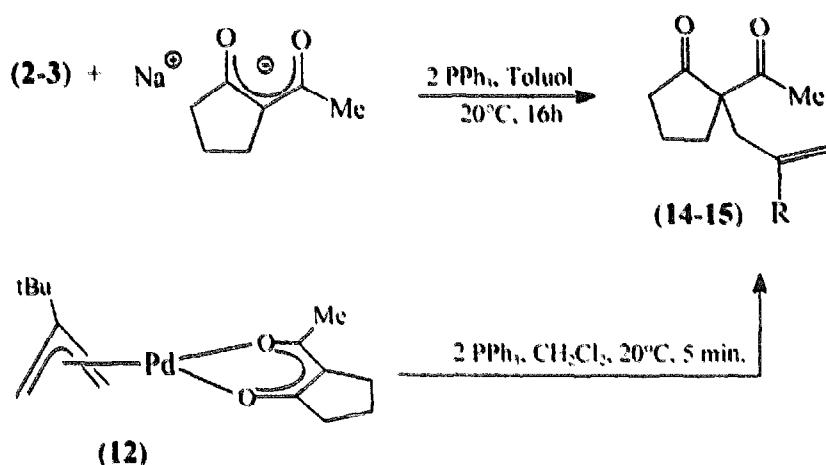


Abb. 4. Das Reaktionsschema zeigt den Einfluß von Phosphinliganden auf die Umsetzung der Komplexe **2**, **3** mit Natrium-2-acetylcylo-

fernt und es verbleibt ein orange farbener, mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute 710.8 mg (84 %). Gef.: C, 48.56; H, 7.17. $C_{38}H_{65}CoO_{10}P_3Pd$ (940.20). Ber.: C, 48.54; H, 6.97%. 1H -NMR: 0.72 ppm (s, 3 H, $C18-CH_3$), 1.27 ppm (s, 3 H, $C19-CH_3$), 3.04 ppm (s, 1 H, H_4 -Allyl), 3.67 ppm (virt. quintett, 18 H, OCH_3), 3.72 ppm (d, 1 H, H_6 -Allyl, $J_{HH} \sim 6.7$ Hz), 5.08 ppm (s, 5 H, C_5H_5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: 12.5 ppm, 19.3 ppm, 20.3 ppm, 21.8 ppm, 23.2 ppm, 23.5 ppm, 24.6 ppm, 24.8 ppm, 28.6 ppm, 28.8 ppm, 29.1 ppm, 30.1 ppm, 31.9 ppm, 34.7 ppm, 36.0 ppm, 36.4 ppm, 36.8 ppm, 40.1 ppm, 40.3 ppm, 42.9 ppm, 48.5 ppm, 51.9 ppm (m, OCH_3), 56.9 ppm, 57.3 ppm, 57.5 ppm, 70.2 ppm ($C(O)CH$ -Allyl), 89.8 ppm, (m, C_5H_5), 126.2 ppm (CC_3 -Allyl), 206.9 ppm ($R_2C=O$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: 114.6 ppm (s). IR (Paraffinöl): 1168 ($\nu(P=O)$), 1107, 1082 sh, 1036, 1008, 832, 567 ($\delta(P=O)$). MS(EI): $m/z = 962.9$ ($[L_2Co]^+$, 13.0%); 451.7 ($[L_{OMe}]^+$, 10.4%); 382.0 ($[C_{27}H_{42}O]^+$, 44.0%); 341.7 ($[452 - HPO(OCH_3)_2]^+$, 100.0%); 93.0 ($[P(OCH_3)_2]^+$, 18.1%); 43.2 ($[CH_2CO]^+$, 22.3%).

4.2. Darstellung von $\{[(Cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']\{\alpha(4-6-\eta)-(cholesteny)\}-palladium(II)\}$ (5)

Zu einer Lösung von 490 mg (0.48 mmol) $[(C_{27}H_{44})PdCl]_2$ in 30 mL Dichlormethan gibt man 535 mg (0.96 mmol) AgL_{OMe} und führt die Lösung für 1 Stunde. Man filtriert die Suspension über Celite und flügt zum Filtrat 15 mL *n*-Hexan hinzu. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und es verbleibt ein gelber, mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 818 mg (92%). Gef.: C, 48.67; H, 7.41. $(C_{38}H_{67}CoO_9P_3Pd)_5(CH_2Cl_2)$ (926.22). Ber.: C, 48.64; H, 7.20%. 1H -NMR: 0.70 ppm (s, 3 H, $C18-CH_3$), 0.88 ppm (s, 3 H, CH_3), 0.91 ppm (s, 3 H, CH_3), 0.95 ppm (s, 3 H, CH_3), 1.14 ppm (s, 3 H, $C19-CH_3$), 3.23 ppm (d, 2 H, breit, H_4/H_6 -Allyl), 3.70 ppm (virt. quintett, 18 H, OCH_3), 5.10 ppm (s, 5 H, C_5H_5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: 12.7 ppm, 18.1 ppm, 19.4 ppm, 21.1 ppm, 22.0 ppm, 23.1 ppm, 23.2 ppm, 23.5 ppm, 24.7 ppm, 28.7 ppm, 28.9 ppm, 31.5 ppm, 35.4 ppm, 35.6 ppm, 36.5 ppm, 36.9 ppm, 40.2 ppm, 40.7 ppm, 43.2 ppm, 49.7 ppm, 52.0 ppm (m, OCH_3), 57.1 ppm, 57.9 ppm, 63.4 ppm (CH -Allyl), 64.3 ppm (CH -Allyl), 89.9 ppm (m, C_5H_5), 127.3 ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: 112.6 ppm (s). IR(Paraffinöl): 1163 ($\nu(P=O)$) vs, 1115 vs, 1094 w, 1041 vs, 1014 vs, 834 m, 762 s, 727 s, 699 w, 614 w, 585 ($\delta(P=O)$) s. MS(EI): $m/z = 963.6$ ($[L_2Co]^+$, 43.1%); 758.9 (15%); 664.9 (39.6%); 510.0 (31.1%); 452.1 ($[L_{OMe}]^+$, 9.0%); 368.4 ($[C_{27}H_{44}]^+$, 100.0%); 342.0 ($[452 - HPO(OCH_3)_2]^+$, 98.2%); 264.4 (19.7%); 247.8 (30.3%); 232.5 (17.1%); 155.2 (21.9%); 135.3

(14.4%); 125.2 (17.9%); 121.3 (18.3%); 93.0 ($[P(OCH_3)_2]^+$, 18.1%); 81.3 (34.3%); 57.2 (34.5%).

4.3. Umsetzung von $[L_{OMe}Pd(all)]$ mit Carbanionen

Allgemeine Versuchsdurchführung: Unter Inertgas tropft man zu einer Suspension von ca. 0.7 mmol NaH und 0.7 mmol Malonsäurediethylester in 10 mL Toluol eine Lösung von 0.7 mmol $[L_{OMe}Pd(all)]$ in 10 mL Toluol hinzu und führt die Lösung 16 Stunden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und filtriert. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt und mittels NMR und GC/MS charakterisiert.

4.3.1. $[L_{OMe}Pd(C_3H_5)]$ (1) und Na msde

Ausbeute: 82% Propenyl-malonsäurediethylester ($C_{10}H_{16}O_4$).

4.3.2. $[L_{OMe}Pd(C_4H_7)]$ (2) und Na msde

Ausbeute: 75% 2-Methylpropenyl-malonsäurediethylester ($C_{11}H_{18}O_4$).

4.3.3. $[L_{OMe}Pd\{\alpha(4-6-\eta)-(3-oxocholesteryl)\}]$ (4) und Na msde

Ausbeute: 98% Cholest-4,6-dien-3-on (6) ($C_{27}H_{42}O$).

4.3.4. 4 + Na msde + 2 Äquivalente Triphenylphosphin

Ausbeute: 90% Cholest-4,6-dien-3-on (6) ($C_{27}H_{42}O$).

4.3.5. 4 + 2 Äquivalente Na msde + 2 Äquivalente Triphenylphosphin

Ausbeute: 56% Cholest-4,6-dien-3-on (6) ($C_{27}H_{42}O$); 41% 6 β -(1,3-Propansäurediethylester)cholest-4-en-3-on (7) ($C_{34}H_{54}O_5$).

4.3.6. $[L_{OMe}Pd\{\alpha(4-6-\eta)-(cholesteryl)\}]$ (5) und Na msde

Gesamtausbeute 58%. 55% Cholesta-3,5-dien und 45% Cholesta-4,6-dien ($C_{27}H_{44}$).

4.3.7. $[L_{OMe}Pd(all)]$ + Natrium-2-acetylcyclopentanoat

Allgemeine Versuchsdurchführung: Unter Inertgas tropft man zu einer Suspension von ca. 0.7 mmol NaH und 0.7 mmol Malonsäurediethylester in 10 mL Toluol eine Lösung von 0.7 mmol $[L_{OMe}Pd(all)]$ in 10 mL Toluol hinzu und führt die Lösung 4 Stunden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und bis zur Trockene eingeengt. Der gelbe Rückstand wird kurze Zeit mit einem 5 °C kalten Wasser-Chloroform-Gemisch (1:1) geführt. Man trennt die organische Phase

ab, kondensiert das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand im Vakuum.

4.3.8. 1 und Na acp

$[(\eta^3\text{-propenyl})(2\text{-acetyl)cyclopentanoat})\text{Pd(II)}]$ (**10**), $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2)]$. Die Substanz zersetzt sich in Lösung binnen weniger Minuten und als Feststoff unter Inertgas oberhalb von 0 °C innerhalb weniger Stunden.

Ausbeute 98%. $^1\text{H-NMR}$: 1.87 ppm (m, 2H), 2.09 ppm (s, 3H), 2.47 ppm (m, 2H), 2.69 ppm (dt, 2H), 2.93 ppm (d, 2H, CH_{anti} -Allyl), 3.91 ppm (d, 2H, CH_{syn} -Allyl), 5.61 ppm (m, 1H, CH_{zent} -Allyl). $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$: 21.2 ppm (s, CH_3), 27.1 ppm (CH_2), 31.0 ppm (CH_2), 39.9 ppm (CH_2), 56.4 ppm (s, CH_2 -Allyl), 56.7 ppm (s, CH_2 -Allyl), 113.5 ppm (s, CH -Allyl).

4.3.9. 2 und Na acp

$[(\eta^3\text{[2-methyl-propenyl]})(2\text{-acetyl)cyclopentanoat})\text{Pd(II)}]$ (**11**), $[(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2)]$. Die blaßgelbe Verbindung ist über längere Zeit in Lösung und bei Raumtemperatur an der Luft stabil.

Ausbeute 96%. Gef.: C, 45.89; H, 5.64. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Pd}$ (286.67). Ber.: C, 46.09; H, 5.63%. Smp.: 124 °C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$: 1.86 ppm (m, 2H, CH_2), 2.09 ppm (s, 3H, CH_3), 2.24 ppm (s, 3H, CH_3), 2.44 ppm (m, 2H, CH_2), 2.67 ppm (dt, 2H, CH_2), 2.80 ppm (s, 2H, CH_{anti} -Allyl), 3.71 ppm (s, 2H, CH_{syn} -Allyl). $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$: 20.7 ppm (s, CH_3), 23.2 ppm (s, CH_3), 26.7 ppm (CH_2), 30.4 ppm (CH_2), 39.2 ppm (CH_2), 54.7 ppm (s, CH_2 -Allyl), 54.9 ppm (s, CH_2 -Allyl), 107.7 ppm (s, CR_3), 125.2 ppm (s, CC_3 -Allyl), 184.9 ppm (s, CO), 192.8 ppm (s, CO).

2 reagiert mit Na acp und 2 Äquivalenten Triphenylphosphin bei Raumtemperatur in Toluol als Lösungsmittel zum dem alkylierten Produkt.

Ausbeute 60%, 2-Acetyl-2-(2-methylpropenyl)cyclopentanone ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$) (**14**).

4.3.10. $[\text{L}_{OMe}\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_{13})]$ (**3**) und Na acp

$[(\eta^3\text{[2-}^1\text{butyl-propenyl]})(2\text{-acetyl)cyclopentanoat})\text{Pd(II)}$ (**12**), $[(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2)]$. Die blaßgelbe Verbindung ist über längere Zeit in Lösung und bei Raumtemperatur an der Luft stabil.

Ausbeute 98%. Gef.: C, 51.35; H, 6.88. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Pd}$ (328.75). Ber.: C, 51.15; H, 6.75%. Smp.: 110 °C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$: 1.28 ppm (s, 9H, CH_3), 1.85 ppm (m, 2H, CH_2), 2.05 ppm (s, 3H, CH_3), 2.44 ppm (m, 2H, CH_2), 2.61 ppm (s, 2H, CH_{anti} -Allyl), 2.68 ppm (dt, 2H, CH_2), 3.79 ppm (s, 2H, CH_{syn} -Allyl). $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$: 21.2 ppm (s, CH_3), 27.4 ppm (CH_2), 31.1 ppm (CH_2), 39.9 ppm (CH_2), 30.8 ppm (s, CH_3), 35.2 ppm (s, CR_4), 51.5 ppm (s, CH_2 -Allyl), 108.2 ppm (s, CR_3), 142.6 ppm (s, CC_3 -Allyl), 185.7 ppm (s, CO), 193.5 ppm (s, CO).

4.3.11. **12** + 2 Äquivalente Triphenylphosphin

20 mg (0.06 mmol) $[(\text{C}_7\text{H}_{13})\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2)]$ (**12**) werden in einem 5 mm NMR-Glasrohr unter Stickstoffatmosphäre gelöst und mit 31.8 mg (0.12 mmol) Triphenylphosphin versetzt. Das aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Bildung der Verbindung 2-Acetyl-2-(2- $^1\text{butyl}$ -propenyl)cyclopentanon (**15**) an.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Firma Degussa, Hanau, für Edelmetallspenden und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung NRW für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] (a) B.M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, **13** (1980) 385. (b) B.M. Trost und T.R. Verhoeven, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 8, Pergamon, Oxford 1982, Kp. 57, S. 799. (c) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Kalifornien, 1987, S. 881. (d) B.M. Trost, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1199.
- [2] (a) B.M. Trost, L. Weber, P.E. Strege, T.J. Fullerton und T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3416. (b) B.M. Trost, L. Weber, P. Strege, T.J. Fullerton und T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3426. (c) B.M. Trost und T.J. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 4730. (d) B.M. Trost und M.H. Hung, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6837. (e) B. Åkermark, S. Hansson, B. Krakenberger, A. Vitagliano und K. Zetterberg, *Organometallics*, **3** (1984) 679. (f) J.E. Bleckvall, R.E. Nordberg und D. Wilhelm, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 6892. (g) B. Åkermark, K. Zetterberg, S. Hansson und B. Krakenberger, *J. Organomet. Chem.*, **335** (1987) 133. (h) J.C. Flaud und J.Y. Legros, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 1907. (i) C.G. Frost, J. Howarth und J.M.J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry*, **3** (1992) 1089.
- [3] B. Domhöver, H. Hamers, W. Kläui und M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.*, **522** (1996) 197.
- [4] J. Tsuji und H. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 4387.
- [5] D.J. Collins, W.R. Jackson und R.N. Timms, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 495.
- [6] D.J. Collins, W.R. Jackson und R.N. Timms, *Aust. J. Chem.*, **30** (1977) 2167.
- [7] J. Tsuji, T. Yamakawa, M. Kaito und T. Mandai, *Tetrahedron Lett.*, **24** (1978) 2075.
- [8] G. Anderegg und W. Kläui, *Z. Naturforsch. Teil B*, **36** (1981) 949.
- [9] (a) P.M. Maitlis, P. Espinet und M.J.H. Russel, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 6, Pergamon, Oxford, 1982, Kp. 38.7. (b) M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1608. (c) Y. Takahashi, K. Tsumiyana, S. Sakai und Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.*, **22** (1970) 1913.
- [10] D.N. Jones und S.D. Knox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 165.
- [11] W.T. Dent, R. Long und A.J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1585.